

Einwirkung von Anilin auf Diphenylchlorkyanidin.

Zur Darstellung von Diphenylanilidokyanidin (Diphenylphenylamidokyanidin) $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt man Diphenylchlorkyanidin mit der halben Gewichtsmenge Anilin zusammen. Nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Alkali wird Diphenylanilidokyanidin aus Alkohol umkrystallisirt in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 155^0 erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{21}N_4H_{16}$.

Procente: N 17.28,
Gef. » » 17.42.

Einwirkung von Ammoniak auf Diphenylchlorkyanidin.

Während die Halogenverbindungen der stickstoffhaltigen Ringe im Allgemeinen leicht mit primären und sekundären Basen, dagegen aber nicht oder nur schwer mit Ammoniak reagiren, setzt sich Diphenylchlorkyanidin glatt mit alkoholischem Ammoniak um. Erhitzt man das Chlorkyanidin mit alkoholischem Ammoniak sechs Stunden lang im Einschlussrohr auf $170-180^0$, so erhält man Diphenylamidokyanidin $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot NH_2$, das aus Alkohol umkrystallisirt schöne glänzende Nadeln vom Schmp. 172^0 bildet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$.

Procente: N 22.46,
Gef. » » 23.19.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 184^0 .

427. Julius Ephraim: Ueber Amidoderivate des Chinolins III.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem sich gezeigt hatte ¹⁾, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Chlorchinaline Phenylhydrazochinaline entstehen, durch deren Reduction α -Amidochinaline erhalten werden können, lag es nahe, das gleiche Verfahren auch zur Gewinnung von γ -Amidochinalinen zu benutzen. Als Ausgangsmaterial diente das von Conrad und Limpach dargestellte γ -Chlorchinaldin.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf γ -Chlorchinaldin.

Die Reaction beginnt bei 115^0 und wird vortheilhaft im Oelbade ausgeführt. Das gelblich-braune Reactionsproduct wird mit Natronlange behandelt und aus Benzol umkrystallisirt. Das Phenylhydrazo- γ -chinaldin, $C_9H_5(CH_3)N \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet gelblich weisse

¹⁾ Diese Berichte 24, 2817; 25, 2706.

Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135°, die sich allmählich an der Luft braunroth färben.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_3$.

Procente: N 16.68.

Gef. » » 17.17.

Der Körper besitzt stark basische Eigenschaften und zwar in höherem Grade als das entsprechende Phenylhydrazo- α -lepidin. Das salzsaure Salz wird durch Lösen in kochender Salzsäure beim Erkalten in kleinen gelbbraunen Nadeln erhalten, die bei 272° unter Zersetzung schmelzen.

Reduction des Phenylhydrazochinaldins.

Die Spaltung des Phenylhydrazochinaldins in Anilin und γ -Amidochinaldin gelingt leicht und quantitativ durch Reduction mit concentrirter Salzsäure und Zinkstaub¹⁾. Nach dem Erkalten der fast farblosen Flüssigkeit scheiden sich wohlausgebildete gelblich-weiße Nadeln von salzsaurem γ -Amidochinaldin aus. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge und Ausäthern wird das γ -Amidochinaldin nach dem Verdunsten des Aethers als bräunliches Oel erhalten, das bald fest wird. Die Substanz wird aus wässrigem Alkohol, Benzol oder Xylol umkrystallisirt. In Ligroin ist die Verbindung schwer löslich und wird durch dasselbe aus der Benzollösung gefällt. γ -Amidochinaldin, $C_9H_5(CH_3)N.NH_2$, bildet schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$.

Procente: C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » » 77.52, » 5.43, » 17.38.

Das Platindoppelsalz der Base schmilzt bei 228°.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um eine Reihe von Halogenderivaten des Chinolins auf die Austauschbarkeit des Halogenatoms gegen basische Reste zu prüfen. Friedländer, der die merkwürdige Labilität des in α -Stellung befindlichen Chlors zuerst erkannt hatte, glaubte, dass diese Austauschbarkeit auf die α -Stellung beschränkt sei. Der Grund für diese Annahme war, dass im γ -Chlorcarbostyryl das Chlor nicht ersetzt werden kann. Später zeigten jedoch Conrad und Limpach an dem Beispiel des γ -Chlorchinaldins, dass auch das in γ -Stellung befindliche Halogenatom austauschbar ist. Ein in β -Stellung vorhandenes Halogen ist dagegen nicht gegen basische Reste oder die Aethoxylgruppe zu ersetzen. Durch das Verhalten gegen primäre Basen kann daher die Constitution der Halogenderivate des Chinolins aufgeklärt werden. α - und γ -Halogen-

¹⁾ Das gleiche Verfahren empfiehlt sich auch zur Spaltung des α -Phenylhydrazochinoline.

derivate werden mit Basen reagiren, während das β -Halogenatom nicht ausgetauscht werden kann. Ausdrücklich sei hervorgehoben, dass das γ -Chloratom ebenso leicht ersetzt werden kann, wie das α -Chloratom. Phenyl- γ -Amidochinaldin entsteht bereits beim Erhitzen von γ -Chlorchinaldin mit Anilin im offenen Gefäss auf 120°. Zur Darstellung der Verbindung ist Erhitzen im Einschlussrohr auf 190°, wie Conrad und Limpach verfahren, nicht erforderlich.

Claus und Collischon erhielten durch Erhitzen von bromwasserstoffsauerm Chinolindibromid ein Monobromchinolin vom Schmelzpunkt 120°, das sie als γ -Bromchinolin bezeichnen, während H. Decker die Verbindung für β -Bromchinolin hält. Es zeigte sich, dass das Bromatom der Verbindung selbst beim Erhitzen mit Anilin im Einschlussrohr nicht abgegeben wird. Dieses Verhalten spricht für die von Decker vertretene Auffassung des Körpers als β -Bromchinolin. Es konnte allerdings der Einwand erhoben werden, dass im γ -Chlorchinaldin die Beweglichkeit des Chlors zum Theil durch die gleichzeitige Anwesenheit der Methylgruppe bedingt sei. In diesem Falle würde die Beständigkeit des Bromchinolins selbstverständlich für die Stellung des Halogens nichts beweisen können. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Chlorchinolin, welches sich vom Kynurin, C_9H_6NOH , ableitet, untersucht. Für dasselbe kann nur die β - oder γ -Stellung in Frage kommen, da es vom α -Chlorchinolin zweifellos verschieden ist. Für die so überaus freundliche Ueberlassung einer grösseren Quantität Kynurensäure, aus welcher das Kynurin durch Kohlensäureabspaltung entsteht, bin ich Hrn. Privatdozent Dr. Lassar-Cohn in Königsberg zu tiefstem Dank verpflichtet.

γ -Chlorchinolin und Anilin.

γ -Chlorchinolin und Anilin reagiren bei 120° mit einander. Es entsteht selbst bei einem Ueberschusse von Anilin das salzsaure Salz des Phenylamidochinolins und nicht die freie Base selbst. Das salzsaure Salz $C_9H_6N \cdot NHC_6H_5 \cdot HCl$ ist in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel wird es in gelben Säulen vom Schmelzpunkt 244° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}ClN_2$.

	Procente: N 10.96,	Cl 14.23.
Gef.	» » 10.94, 10.71,	» 14.31.

Das freie Phenylamidochinolin schmilzt bei 198° und bildet weisse Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$.

	Procente: N 12.72.
Gef.	» » 12.18.

Die Entstehung des Körpers zeigt, dass das Chloratom in dem aus Kynurin erhaltenen Chlorechinolin sich in γ -Stellung befindet. Zugleich ist hierdurch die Stellung der Hydroxylgruppe im Kynurin und in der Kynurinsäure festgestellt.

$\alpha\gamma$ -Dichlorechinolin und Anilin.

Auffallend ist, dass im γ -Chlorcarbostyryl das Chloratom nicht ausgetauscht werden kann. Um den Grund der festen Bindung des Chlors festzustellen, wurde das aus dem γ -Chlorcarbostyryl mit Phosphorpentachlorid entstehende $\alpha\gamma$ -Dichlorechinolin¹⁾ untersucht. Man erhitzt das Dichlorechinolin mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Anilin auf 130° . Das Reactionsproduct erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse, die mit Natronlauge behandelt, einen weissen, chlorfreien Körper liefert. Die Verbindung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 149° und ist $\alpha\gamma$ -Dianilidochinolin, $C_9H_5N(NHC_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N_3$.

Procente: N 13.50.

Gef. » » 13.54.

α -Aethoxy- γ -chlorechinolin und Anilin.

Das Verhalten des $\alpha\gamma$ -Dichlorechinolins gegen Anilin zeigt bereits, dass die feste Bindung des Chlors im γ -Chlorcarbostyryl durch die gleichzeitige Anwesenheit der Hydroxylgruppe bedingt ist. Dies wird weiter dadurch bewiesen, dass γ -Chlor- α -äthoxychinolin mit Anilin reagirt. Das α -Aethoxy- γ -Phenylamidochinolin bildet aus Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln, die noch nicht bei 270° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: N 10.60.

Gef. » » 11.20.

Einen ähnlichen Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Austauschbarkeit der Halogenatome hatte E. Fischer beim Bromtheobromin und Bromkaffein (Brommethyltheobromin) beobachtet. Während in dem die Hydroxylgruppe enthaltenen Bromtheobromin das Brom nicht ausgetauscht werden kann, gelingt der Ersatz leicht im Bromkaffein, das die Methoxylgruppe enthält.

¹⁾ Zur Darstellung desselben genügt es, Chlorcarbostyryl mit der doppelten Menge PCl_5 zu erhitzen, während Baeyer und Bloem die siebenfache Menge vorschrieben.